

工业企业几种典型环境检测指标含量的关系



周自立¹, 王毅^{2,*}

¹ 曲靖市德枋亿纬有限公司, 云南曲靖 655000

² 上汽通用汽车有限公司武汉分公司, 湖北武汉 430200

摘要: 随着我国近年来对生态文明建设及绿色低碳发展政策的强调, 工业企业的环保三同时及排污许可相关工作稳步开展, 自行监测逐渐成为城市污染防治中不可或缺的一环。但在实际检测过程中, 企业环境管理人员及环境主管部门执法人员常常发现一些相关因子检测结果的含量大小与理论相矛盾。为解决工业企业自行监测中一些相关环境检测指标测定结果与预期相反的困扰, 结合相关标准定义探讨了几种典型环境检测指标含量的关系, 包括 VOCs 与 NMHC、NMHC 与苯系物、TN 与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、COD 与 BOD 等, 从检测方法、计算方式、测定范围等角度分析了各项检测指标含量关系发生变化的原因, 并对环境检测的未来发展方向进行了展望, 以期为企业废水废气污染物的防治及相关环境执法人员、管理人员和检测人员提供参考。

关键词: 挥发性有机物; 非甲烷总烃; 苯系物; 氨氮; 总氮; 化学需氧量; 生化需氧量

DOI: [10.57237/j.wjese.2023.01.002](https://doi.org/10.57237/j.wjese.2023.01.002)

The Relationship Between the Contents of Several Typical Environmental Testing Indexes in Industrial Enterprises

Zhou Zili¹, Wang Yi^{2,*}

¹ Qujing Defangyiwei Co., Ltd., Qujing 655000, China

² SAIC-GM Co., Ltd., Wuhan Branch, Wuhan 430200, China

Abstract: With the emphasis on ecological civilization construction and green and low-carbon development policy in our country in recent years, the environmental protection of industrial enterprises and the related work of emission permits had been carried out steadily, self-monitoring had gradually become an indispensable part of urban pollution prevention and control. However, in the actual testing process, the enterprise environmental management and environmental law enforcement officials often found that the content of some related factors conflict between test results and theory. In order to solve the problem that the results of some relevant environmental monitoring indexes were contrary to the expectation, the relationship between the contents of some typical environmental monitoring indexes, including VOCs and NMHC, NMHC and benzene series, TN and $\text{NH}_4^+\text{-N}$, COD and BOD, was discussed according to the definition of relevant standards, the reason of the change of the relationship between the content of each index was analyzed from the angles of detection

*通信作者: 王毅, 874610531@qq.com

method, calculation method and determination range, and the future development direction of environmental testing was prospected, which could be used as a reference for the prevention and control of waste water and air pollutants in industrial enterprises and for the relevant environmental law enforcers, managers and testers.

Keywords: Volatile Organic Compound; Non-methane Total Hydrocarbons; Benzene Series; Ammonia Nitrogen; Total Nitrogen; Chemical Oxygen Demand; Biochemical Oxygen Demand

1 引言

随着国民经济的发展和工业化进程的进一步加快, 废水、废气等污染物的排放日益增加, 工业企业的自行监测成为城市污染防治中不可或缺的重要一环。受限于监测技术及监测方法的要求, 不同污染物指标往往采用不同的环境检测方法。这些检测方法通常在检出限、灵敏度、精确度等方面有一定的差异, 不同检测方法对污染物的计算方式也不尽相同, 这导致一些相关污染物指标的含量关系发生变化, 如实际检测结果发现氨氮含量高于总氮含量、非甲烷总烃含量高于挥发性有机物含量等。这些检测结果给生态环境局执法人员、工业企业环保管理人员及第三方检测单位工作人员均造成了严重的困扰。本文分析了工业企业几种典型环境检测指标的含氮关系及导致含氮关系发生变化的原因, 以期为企业废水废气污染物的防治及相关环境执法人员、管理人员和检测人员提供参考。

2 VOCs 与 NMHC

根据表 1 可知, 多数标准均以能参加大气光化学反应定义挥发性有机物 (VOCs), 也有部分标准以沸点或饱和蒸气压定义 VOCs, 而非甲烷总烃 (NMHC) 则是指除甲烷 (CH_4) 外所有碳氢化合物 (主要为烃类) 的总和。可以看出, VOCs 是包含 NMHC 在内的一类可参加大气光化学反应的有机化合物。根据 GB 37822-2019[1], 在满足相应行业特征及其环保管理要求的前提下, 可将 NMHC 作为污染物控制项目来反映无组织 VOCs 的总体排放情况。对于生产原料单一、污染物成分以烃类为主的固定污染源废气, VOCs 与 NMHC 的检测结果相近, 因此可用后者的检测结果代替前者; 但对于生产原料复杂、污染物成分除烃类外还富含其他类别的 VOCs 时, 则无法用 NMHC 代替 VOCs 的检测结果。

表 1 相关标准对污染物的定义

指标	定义	相关标准
VOCs	任何可以参与大气光化学反应的有机化合物。	美国材料与试验协会 (ASTM) D3960-98 标准
	除一氧化碳 (CO)、二氧化碳 (CO_2)、碳酸 (H_2CO_3)、金属碳化物、金属碳酸盐 (MCO_3) 和碳酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ 外, 任何可以参与大气光化学反应的含碳 (C) 化合物。	美国国家环保局 (EPA)
	熔点 < 室温且沸点在 50~260 °C 间的挥发性有机化合物的总称。	世界卫生组织 (WHO, 1989)
	沸点 ≤ 260 °C, 或在 20 °C、1 atm 条件下饱和蒸气压 > 133.322 Pa 的有机化合物。	[2]
	参加大气光化学反应的有机化合物, 或者按照规定的方法检测或测算确定的有机化合物。	[1, 3-4]
NMHC	在 101.3 kPa 的标准压力下, 任何初沸点 ≤ 250 °C 的有机化合物。	[5]
	除 CH_4 以外所有碳氢化合物 (HC) 的总称, 主要包括烷烃、烯烃、芳香烃和含氧烃等组分, 实际上指含 $\text{C}_2\text{--C}_{12}$ 的烃类物质。	《大气污染物综合排放标准 (GB16297-1996) 详解》
	在标准规定的检测条件下, 对氢火焰离子化检测器 (FID) 产生响应的除 CH_4 外的气态有机化合物的总和 (除另有说明外结果以 C 计)。	[6-7]
苯系物	按照规定的检测方法, 对 FID 产生明显响应的除 CH_4 外的 HC 总称 (以 C 计)。	[3]
	苯及其同系物统称为芳香烃。按苯环的数目和连接方式又可分为单环芳香烃和多环芳香烃。苯、甲苯、二甲苯属单环芳香烃。二甲苯有三种异构体, 即邻位、对位、间位二甲苯。	《大气污染物综合排放标准 (GB16297-1996) 详解》

仅从含义来看, $\text{VOCs} \geq \text{NMHC}$, 当污染物成分以烃类为主时, 二者含量相近。但实际检测过程中经常会出现 $\text{NMHC} > \text{VOCs}$ 的情况, 从表 2 来看, 主要有以

下几个原因: 一是 NMHC 的检测采用总量分析的计算方式 (即与 FID 检测器产生响应的物质总和, 在扣除 CH_4 外其他所有成分不分离), 而 VOCs 采用加和的计

算方式（即定量测定各单项 VOCs 的含量后再加和），后者一方面在含量加和的同时增大了误差，另一方面则存在遗漏某些单项 VOCs 而使其总含量偏低的可能（如 GB 37822-2019 中占总量 90% 以上的单项 VOCs 物质难以判定，HJ 759-2015、HJ 734-2014、HJ 644-2013 则仅能检测标准中的数十种 VOCs 物质，当不包含在

这些标准中的某些 VOCs 含量占比较高时就容易导致测得的总 VOCs 含量偏低）；二是 NMHC 的检测一般采用直接进样，而 VOCs 进样前通常会经过吸附、脱附过程（表 2），该过程不可避免地存在一定的损耗，特别是当吸附或脱附效率偏低时，会进一步地使测得的 VOCs 含量偏低。

表 2 部分检测标准中污染物的计算方法

指标	计算方法	检测标准
VOCs	按照规定的检测方法，测定废气中的单项 VOCs 物质含量后，在加和后即得 VOCs 物质的总量，该结果以单项 VOCs 物质的质量浓度之和计。在实际工作中，应对预期分析结果中总量占比≥90%的单项 VOCs 物质完成测定，最后加和得到总 VOCs 含量。	[1]
	采用不锈钢罐（内壁惰性化处理）采集环境空气样品，在依次通过冷阱浓缩和解吸后，再经气相色谱分离及质谱检测器检测，最后用内标法定量 67 种单项 VOCs 物质的含量，总 VOCs 在加和后得出。	[8]
	利用固体吸附剂富集吸收环境空气中的 VOCs 后，再将吸附管置于热脱附仪中，经气相色谱分离后，用质谱进行检测，最后用外标法或内标法定量 34 种单项 VOCs 物质的含量，总 VOCs 在加和后得出。	[9]
	吸附管直接采集 VOCs 后，用热脱附仪对其进行二级热脱附，再将脱附气体依次通过气相色谱分离和质谱检测，最后用内标法或外标法定量 24 种单项 VOCs 物质的含量，总 VOCs 在加和后得出。	[10]
NMHC	按照规定的检测方法，对 FID 产生响应的除 CH ₄ 外的所有气态有机化合物的总和，以 C 的质量浓度计。	[1]
	将气体样品直接注入具 FID 的气相色谱仪，测定与 FID 检测器有响应的总烃，扣减掉 CH ₄ 含量，结果以 C 计。	[6-7]
苯系物	依据气相色谱柱的峰值计算气体中被测组分的质量浓度。	[11-12]
	依据样品中苯系物色谱峰面积或峰高，计算目标化合物的质量浓度。	[13]

3 NMHC 与苯系物

由表 1 可知苯系物属于芳香烃，并可根据苯环数量分为单环和多环芳香烃[14]，其中单环芳香烃（BTEX）又以苯（BNZ）、甲苯（TOL）、乙苯（EBZ）、二甲苯（包括对二甲苯 PXY、间二甲苯 MXY 和邻二甲苯 OXY）等为代表性物质[15]，因此工业企业测定的苯系物应≥BNZ+TOL+EBZ+二甲苯。根据含义来看，苯系物属于芳香烃，应包含于 NMHC 中，理论上 NMHC≥苯系物。但根据表 2 可知，NMHC 的测定结果以 C 计，而苯系物的测定计算的是化合物总质量浓度，包括 C 和 H。以单环芳香烃为例，其分子通式为 C_nH_{2n-6}，H 的占比（7.69%~14.29%）并不低，因此当工业企业烃类污染物以单环芳香烃为主时，也可能存在苯系物≥NMHC。

4 TN 与 NH₄⁺-N

总氮（TN）表示水体中以各种形态存在的 N 的总量，包括有机氮和无机氮，而氨氮（NH₄⁺-N 或 NH₃-N）则表示水体中以铵离子或游离氨形态存在的 N。其中，无机氮=NH₄⁺-N+硝酸盐氮（NO₃⁻-N）+亚硝酸盐氮（NO₂⁻-N），NH₄⁺-N+有机氮=凯氏氮（TKN），因此

理论上 TN=NH₄⁺-N+NO₃⁻-N+NO₂⁻-N+有机氮。上述水质指标中，工业生产主要测定 TN 和 NH₄⁺-N[16]，理论上 TN 应≥NH₄⁺-N，但实际开展的第三方环境检测报告中有时会出现 TN<NH₄⁺-N，主要有以下几个原因：一是 NH₄⁺-N 常用纳氏试剂分光光度法(HJ 535—2009)，当水样浊度较高、发黄或存在余氯等干扰而未消除完全时，会增大测量的吸光度而使 NH₄⁺-N 含量偏大；二是 TN 常用碱性过硫酸钾法（HJ 636—2012），该法要求用碱性过硫酸钾在 120~124 ℃ 间消解 30min，但一些研究已表明[17-20]仅消解 30min 会导致 TN 结果偏低，并建议将消解时间设定至 35~60min；三是当水体中 NH₄⁺-N 占比较大时，碱性消解过程会使 NH₄⁺-N 以氨气形态逸散，从而可能导致 TN 含量下降 30%~40%[21]。

5 COD 与 BOD

化学需氧量（又称耗氧量，COD）是指水样在一定实验条件下，经强氧化剂氧化处理时，还原性物质所消耗的强氧化剂所对应的氧的质量浓度，以 mg/L 表示。上述还原性物质包括有机物和无机还原性物质（如亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等）[22]，由于一般水体及废水中后者的量相对较少，因此 COD 常被作为一项表征水体有机物相对含量的综合性指标[23]。根据所采用

的强氧化剂不同, COD 的测定方法可分为重铬酸钾法(对应结果 COD_{Cr})和高锰酸钾(对应结果 COD_{Mn} , 又称高锰酸盐指数)等, 前者对还原性物质的氧化率可高达 90%, 主要用于工业废水等受污染水体的测定[24], 当 $\text{COD} < 10\text{mg/L}$ 时其测定准确度较低; 而后者

对还原性物质的氧化率通常仅 50%左右, 因此主要用于河流、饮用水、水源地等[25-26]污染较轻微或清洁水体, 当 $\text{COD} > 10\text{mg/L}$ 时需稀释后测定(表 3)。通过氧化率对比可知, 同一水体 $\text{COD}_{\text{Cr}} > \text{COD}_{\text{Mn}}$ 。

表 3 部分检测标准中污染物的测定范围

指标	测定范围	检测标准
COD_{Mn}	0.5mg/L~10mg/L	《工业循环冷却水中化学需氧量(COD)的测定 高锰酸盐指数法》(GB/T 15456-2019)
	0.5mg/L~4.5mg/L	《水质 高锰酸盐指数的测定》(GB 11892-89)
	0.5mg/L~5.0mg/L	《生活饮用水标准检验方法 有机物综合指标》(GB/T 5750.7-2006)
	0.4mg/L~4.0mg/L	《地下水水质分析方法 第 68 部分: 耗氧量的测定 酸性高锰酸钾滴定法》(DZ/T 0064.68-2021)
COD_{Cr}	16mg/L~700mg/L (检出限 4mg/L)	《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828—2017)
	40mg/L~500mg/L	《地下水水质分析方法 第 70 部分: 耗氧量的测定 重铬酸钾滴定法》(DZ/T 0064.70-2021)

生化需氧量(也称生化耗氧量, BOD)是指在规定的条件(通常为暗处、 $20 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$)下, 微生物分解水体中的某些可氧化物质(主要为可生化降解的有机物)所需消耗的氧含量, 以 mg/L 表示。在上述规定条件降解 20d 一般可完成 99%的可生化降解有机物的氧化分解, 此时测定的耗氧量为 BOD_{20} 。但实际工作中往往难以实现 BOD_{20} 的测定, 而是常以 5d 作为标准测定时间, 此时测定的耗氧量称为五日生化需氧量(BOD_5), BOD_5 一般为 BOD_{20} 的 70%左右[27], 已成为水体污染的重要监测指标[28]。仅从含义来看 $\text{COD} > \text{BOD}$, 在忽略还原性无机物质条件下 $\text{COD}-\text{BOD} \approx$ 水体不可生化降解的有机物含量。而在实际的污废水处理中, 当 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}} \geq 0.3$ 则判定污废水可生化性较好或可生化降解, $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}} < 0.3$ 则判定为可生化性较差或难生化降解[29]。但当工业生产企业检测其未受污染的水体(如地下水等), 若测定 COD 采用高锰酸钾法, 则由于高锰酸钾对还原性物质的氧化率通常仅 50%左右, 而 BOD_5 约占可生化降解有机物的 70%, 导致可能出现 $\text{COD}_{\text{Mn}} < \text{BOD}_5$ 的情况。

6 结语

自行监测是对工业企业排放污染物进行防控的一个重要环节, 但在严格按照相关国家检测标准进行检测的情况下, 仍会出现相关联的检测指标含量关系与预期相反的情况。一方面, 应加强对环境检测技术的发展, 进一步提升各项环境检测技术的灵敏度和精确度; 另一方面, 在对比一些相关联的环境指标时, 宜探讨其检测方式能否尽可能一致, 如探索 VOCs 与 NMHC 能否采

用一致的进样方式、NMHC 与苯系物能否均采用以碳计的计算方式等。此外, 第三方环境检测单位应加强对采样人员及实验室检测人员的培训, 尽可能减小人的误差; 检测标准制定单位应在各工业企业不断实践的基础上进一步改进各检测方法的缺陷, 如测定 TN 时碱性环境导致氨的流失问题及消解时间不足问题等。

参考文献

- [1] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 挥发性有机物无组织排放控制标准: GB 37822-2019 [S]. 北京: 中国环境出版集团, 2019.
- [2] 生态环境部. 地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则: HJ 1019-2019 [S]. 北京: 中国环境出版集团, 2019.
- [3] 环境保护部, 国家质量监督检验检疫总局. 石油化学工业污染物排放标准: GB 31571-2015 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [4] 生态环境部. 工业企业挥发性有机物泄漏检测与修复技术指南: HJ 1230-2021 [S]. 北京: 生态环境部环境标准研究所, 2021.
- [5] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 油墨中可挥发性有机化合物 (VOCs) 含量的限值: GB 38507-2020 [S]. 北京: 工业和信息化部, 2020.
- [6] 环境保护部. 固定污染源废气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 气相色谱法: HJ 38-2017 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.
- [7] 环境保护部. 环境空气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 气相色谱法: HJ604-2017 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.

- [8] 环境保护部. 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法: HJ 759-2015 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [9] 环境保护部. 环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法: HJ 644-2013 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [10] 环境保护部. 固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法: HJ 734—2014 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2014.
- [11] 环境保护部. 环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法: HJ 583-2010 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [12] 环境保护部. 环境空气苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法: HJ 584-2010 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [13] 生态环境部. 固定污染源废气 苯系物的测定 气袋采样/直接进样-气相色谱法: HJ 1261-2022 [S]. 北京: 生态环境部环境标准研究所, 2022.
- [14] 万云洋, 朱迎佳, 费佳佳, 等. 环境中的多环芳烃结构及其危害 [J]. 油气田环境保护, 2017, 27 (06): 23-26+56.
- [15] Abdelwahid M. Levels, sources and health risks of carbonyls and BTEX in the ambient air of Beijing, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24 (01): 124-130.
- [16] Li J, Tabassum S. Simultaneous removal of ammonia nitrogen and sulfide by coupled anammox and sulfur autotrophic denitrification process from industrial wastewater [J]. Cleaner Engineering and Technology, 2022, 8: 100469.
- [17] 张春宝. 探讨污水监测中氨氮比总氮高的原因 [J]. 环境与发展, 2019, 31 (10): 121-122.
- [18] 孔令伟. 污水中氨氮含量高于总氮含量的原因分析及排查 [J]. 化工设计通讯, 2019, 45 (03): 214-215.
- [19] 丁志斌, 余占环, 程婷婷, 等. 紫外分光光度法测定水中总氮的实验条件研究 [J]. 净水技术, 2008 (01): 61-64.
- [20] 赵楠, 李建坡, 丁致英, 等. 地表水检测中氨氮高于总氮的原因探讨 [J]. 中国给水排水, 2006 (22): 89-91.
- [21] 栾启夏. 检测污水中氨氮大于总氮原因简析及改善 [J]. 环境与发展, 2020, 32 (01): 133-134.
- [22] 贾会, 刘建平, 孙晓萍, 等. 化学需氧量测定仪检定过程中常见问题与解决方法探讨 [J]. 化学分析计量, 2011, 20 (02): 91-92.
- [23] 杨枫, 周兴玄, 纪美辰, 等. 我国地表水体 COD 指标适用性问题研究 [J]. 环境保护, 2022, 50 (Z1): 86-88.
- [24] 韦聪, 李磊, 吕文英, 等. 工业废水 COD_{Cr}测定方法与技术发展过程分析 [J]. 中国测试, 2017, 43 (07): 1-9.
- [25] 贾瑞杰. 湖库型饮用水水源地非点源污染特征研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- [26] 李奇, 张生, 郭勇. 宿州市主要河流污染的时空特征及水质评价 [J]. 安徽工程大学学报, 2015, 30 (02): 42-47.
- [27] 谭洪波, 刘春景, 李冬梅. BOD₅检测仪器分析法取代化学法实验的探讨 [J]. 化工管理, 2018 (03): 173.
- [28] 刘恋. BOD₅测定中的技术问题 [J]. 环境与发展, 2017, 29 (04): 126-127.
- [29] 黄东, 李晖, 赵晓健. 水质监测中 COD_{Cr}、COD_{Mn}、BOD 的关系 [J]. 污染防治技术, 2010 (5): 93-94.

作者简介

周自立

1990 年生, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为: 环境污染评价, 环境污染防治.

E-mail: 277569055@qq.com

王毅

1993 年生, 硕士, 工程师, 主要研究方向为: 环境污染控制理论与技术.

E-mail: 874610531@qq.com